

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
 AN 119:162163 CA  
 ED Entered STN: 16 Oct 1993  
 TI Preparation of nonblocking, thermoplastic urethane rubbers  
 IN Trentsch, Guenther; Baum, Eva; Loeschau, Siegbert; Krech, Ruediger;  
 Haudel, Gottfried; Raetzsch, Manfred; Stephan, Michael; Mueller, Ulrich  
 PA BASF Schwarzheide GmbH, Germany; Akademie der Wissenschaften der DDR,  
 Institut fuer Technologie der Polymere  
 SO Ger. (East), 5 pp.  
 CODEN: GEXXA8  
 DT Patent  
 LA German  
 IC ICM B29B007-48  
 ICS B29B007-80; C08L075-04  
 CC 39-4 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DD 301044	A7	19921001	DD 1988-320161	19880927 <--
PRAI	DD 1988-320161		19880927		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DD 301044	ICM	B29B007-48
	ICS	B29B007-80; C08L075-04
	IPCI	B29B0007-48 [ICM,5]; B29B0007-34 [ICM,5,C*]; B29B0007-80 [ICS,5]; B29B0007-00 [ICS,5,C*]; C08L0075-04 [ICS,5]; C08L0075-00 [ICS,5,C*]

AB The title rubbers, which can be unmolded easily, are prepared by extruding  
 mixts. of 50-98 parts polyether- or polyester-urethane rubbers with 50-2  
 parts polymer from  $\geq 5\%$  acrylonitrile or (meth)acrylic acid and  
 $\geq 20\%$  ( $\alpha$ -methyl)styrene in conrotating twin-screw extruders  
 under specified conditions. Extruding an 80:20 mixture of  
 polyester-urethane rubber (Shore D hardness 60) and 72:28 SAN (mol. weight  
 115,000) in a conrotating, twin-screw extruder at 165-205° gave a  
 blend having tensile strength 47.6 MPa, elongation 244%, flexural modulus  
 0.195 GPa, Shore D hardness 58; and blocking weak; vs. 51.8, 348, 0.095,  
 53, and strong, resp., without SAN, and 14.7, 260, 0.18, 53, and strong,  
 resp., when extruded in a conventional extruder.

ST urethane rubber blend thermoplastic; blocking resistance polyurethane  
 blend; polyester urethane rubber blend; polyether urethane rubber blend;  
 SAN blend urethane rubber; extrusion urethane rubber blend

IT Extrusion of plastics and rubbers  
 (of urethane rubber-acrylic polymer blends, blocking resistance in  
 relation to conditions of)

IT Rubber, urethane, uses  
 RL: USES (Uses)  
 (polyester-, blends with acrylic polymers, extrusion of nonblocking)

IT Rubber, urethane, uses  
 RL: USES (Uses)  
 (polyether-, blends with acrylic polymers, extrusion of nonblocking)

IT 27083-55-2, Adipic acid-1,4-butanediol-ethylene glycol-MDI copolymer  
 RL: USES (Uses)  
 (rubber, blends with acrylic polymers, extrusion of nonblocking)

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L5: Entry 39 of 109

File: DWPI

Oct 1, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1993-027763

DERWENT-WEEK: 199304

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-blocking polyurethane elastomers prodn. - by melt-compounding polyester- or polyether-urethane! with styrene!-acrylonitrile! copolymer in twin-screw extruder under given conditions

INVENTOR: BAUM, E; HAUDEL, G ; KRECH, R ; LOESCHAU, S ; MUELLER, U ; RAETZSCH, M ; STEPHAN, M ; TRENTSCH, G

PRIORITY-DATA: 1988DD-0320161 (September 27, 1988)

Search Selected

Search ALL

Clear

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



DD 301044 A7

October 1, 1992

005

B29B007/48

INT-CL (IPC): B29B 7/48; B29B 7/80; C08L 75/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DD 301044A

## BASIC-ABSTRACT:

Prodn. of non-blocking polyurethane (PU) elastomers (I) with good homogeneity and high-grade properties; the process involves melt compounding 50-98wt.% thermoplastic polyester- and/or polyether-urethane (II) with 2-50wt.% statistical copolymer (III) contg. at least 5wt.% acrylonitrile or (meth)acrylic acid as polar monomer and at least 20wt.% styrene or alpha-methylstyrene (low-polarity monomer), at not above 250 deg.C (material temp.) under high shear conditions in a twin screw extruder with closely intermeshing screws running in the same direction and with length (L) at least 25D (with D = screw dia.), to give a prod. contg. particles of (III) with mean size 0.05-5 microns dispersed in (II).

Specifically, (II) and granulated (III) are fed in from a hopper, gently melted by passing through a threaded section at least 12D long with a steadily decreasing thread pitch (right-hand thread), intensively mixed in a kneader element at least 1D long consisting of at least 3 eccentric triangular or elliptical plates offset by 49-90 deg., which is kept filled with a threaded section 1D long with contra-rotating screws (left-hand thread) so as to produce decompression and subsequent recompression in the melt, then passed through a threaded section at least 6D long, followed by another kneader element as above and finally a threaded section at least 4D long with steadily decreasing pitch, producing a continuous supply of melt; alternatively, (III) is fed in from the hopper and (II) is added directly after the first kneader block, or (III) is fed into the decompression zone and the subsequent melt-compounding takes place over a length of at least 6D.

USE/ADVANTAGE - The process enables the prodn. of completely homogeneous, non-

blocking PU elastomers, useful for the prodn. of flat sheet, coatings, piping, tubes, sections, melt-spun fibres, etc. without the material sticking to itself or to moulds, rollers, etc.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 301 044 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983

In Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) B 29 B 7/48  
B 29 B 7/80  
C 08 L 75/04

## DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD B 29 B / 320 161 2

(22) 27. 09. 88

(45) 01. 10. 92

- (72) Trentsch, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Baum, Eva, HU; Löschau, Siegbert, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DE; Krech, Rüdiger, Dipl.-Chem., DE; Haudel, Gottfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DE; Stephan, Michael, Dr. sc. techn. Dipl.-Ing., DE; Müller, Ulrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE
- 73) BASF Schwarzheide GmbH, O - 7817 Schwarzheide; Institut für Technologie der Polymere, PSF 411, O - 8012 Dresden, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethan-Elastomeren

(55) Polyurethan-Elastomere, nicht blockend; Polyesterurethan; Polyetherurethan; statistisches Copolymerisat; Schmelzemischung; Zwischneckenreaktionsextruder

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethan-Elastomeren. Damit können flächenartige Gebilde, Beschichtungen, Rohre, Schläuche und dergleichen hergestellt werden, die beim Aufeinanderliegen nicht aneinander haften bleiben. Erfindungsgemäß werden die Elastomere aus 50 bis 98 Masseanteile in % thermoplastische Polyester- und/oder Polyetherurethane und aus 2 bis 50 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisates mit einer Partikelgröße zwischen 0,05 bis 0,5 µm, das aus mindestens 5 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren Acrylnitril, Acrylsäure oder Methacrylsäure und mindestens 20 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines wenig polaren, olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Styren und α-Methylstyren besteht, gebildet und durch Schmelzemischung in einem Zwischneckenreaktionsextruder mit einer Mindestlänge des 25fachen Betrages des Schneckendurchmessers bei einer maximalen Masstemperatur von 230°C hergestellt.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von nicht blockenden Polyurethanelastomeren, die eine gute Homogenität und ein hohes Eigenschaftsniveau besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Compound aus 50 bis 98 Masseanteilen in % thermoplastischem Polyester- und/oder Polyetherurethan und 2 bis 50 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisates, welches aus mindestens 5 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren Acrylnitril, Acrylsäure oder Methacrylsäure und mindestens 20 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat eines wenig polaren, olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Styren und  $\alpha$ -Methylstyren aufgebaut und durch Schmelzmischung in einem dichtkämmernden gleichlaufenden Zweischneckenextruder von einer Mindestlänge des 25fachen Betrages des Schneckendurchmessers (25D) mit hoher Scherwirkung und einer maximalen Massetemperatur von 230°C hergestellt wird, wobei das Copolymerisat im Polyurethan mit mittleren Partikelgrößen zwischen 0,05 bis 5,0  $\mu$ m verteilt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester- und/oder Polyetherurethan und das Copolymerisat als Granulat über einen Einfülltrichter dosiert, zum schonenden Aufschmelzen durch ein Gewindeteil mit stetig abnehmender Gangsteigung (Rechtsgewinde) von mindestens 12D Länge mit anschließender intensiver Durchmischung in einem Knetelement von mindestens 1D Länge, bestehend aus mindestens 3 exzentrischen Scheiben in Dreiecks- oder Ellipsenform, die jeweils um 49 bis 90° versetzt angeordnet sind, wobei eine stetige Füllung des Knetelementes mit einem Gewindeteil von 1D Länge mit gegenläufiger Gewindesteigung (Linksgewinde) erreicht wird, um eine Entspannung und anschließend wieder eine Kompression in der Schmelze aufzubauen, nachfolgend wird ein Gewindeteil von mindestens 6D Länge und dann wieder ein Knetelement, wie bereits beschrieben und anschließend ein Gewindeteil von mindestens 4D Länge mit stetig abnehmender Gangsteigung passiert, wodurch die Schmelze kontinuierlich gefördert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer in den Einfülltrichter und das Polyester und/oder Polyetherurethan unmittelbar nach dem ersten Knetblock zudosiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat in dem Reaktionsextruder in die Entspannungszone dosiert und die nachfolgende Schmelzmischung über mindestens 6D Länge geführt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren, die nicht blocken und damit für flächenartige Gebilde, Beschichtungen, Schläuche, Rohre, Profile sowie Fäden und andere Formteile geeignet sind. Damit wird ein Haften aufeinanderliegender Schichten vermieden.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Thermoplastische Polyurethanelastomere (TPU) werden bekannterweise in großer Menge und in einer breiten Typenpalette insbesondere hinsichtlich der Härte hergestellt. Alle diese Typen zeigen mehr oder weniger ausgeprägt die für dieses Material typische Erscheinung, daß aufeinanderliegende Flächen nach kurzer Zeit nur schwer oder nicht mehr voneinander zu lösen sind. Aus den bekannten TPU hergestellte Formteile und Halbzeuge haften durch die Adhäsion so stark aneinander oder in den jeweiligen Formen, daß sie z. B. aus den Formen nur nach vorherigem Einsprühen mit Trennmitteln entfernt werden können. Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, diese Erscheinung durch die Wahl geeigneter Ausgangsprodukte für die Synthese des thermoplastischen Polyurethans zu umgehen. So beschreibt das Patent DE-OS 3504671 eine derartige Lösung, wonach zunächst ein höhermolekulares, erst oberhalb 260°C schmelzendes Polyadditionsprodukt in dem für die Polyurethanherstellung erforderlichen Polyol dispergiert und daraus ein thermoplastisches Polyurethanelastomer hergestellt wird, in welchem das Polyadditionsprodukt in Partikelgrößen von 0,01 bis 25  $\mu$ m und in Mengenanteilen von 0,66 bis 15 Gew.-% vorliegt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in den aufwendigen zusätzlichen Verfahrensschritten der Synthese, des von der Wahl der Stoffklasse stark eingeschränkten Polyadditionsproduktes und dessen Dispergierung in dem für die Polyurethanherstellung erforderlichen Diol. Ein anderer Weg wird in dem Patent DD-PS 133811 genannt.

Hiernach werden zur Vermeidung der Blockneigung des TPU während der Synthese Trennmittel in Form von oxidierten Polyethylen-Wachsen zugesetzt. Mit dem genannten Verfahren können zwar Verbesserungen z. B. bei der Herstellung von Flachfolien aus TPU erreicht werden, jedoch sind damit auch erhebliche Nachteile verbunden, wie geringere mechanische Eigenschaften o.ä. Durch die negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften muß die Zusatzmenge stark begrenzt bleiben, wodurch nur ein geringer Antiblockeffekt erzielt wird.

Ein anderer Weg wurde mit der Herstellung von Compounds aus TPU und weiteren Komponenten beschritten, die einerseits mit dem TPU in begrenztem Umfang mischbar sind und andererseits das Aneinanderhaften von Flächen aus TPU reduzieren. So wird in den Patentschriften US-PS 3970716 und DE-OS 2435684 der Zusatz von geringen Mengen eines EVA-Copolymerisates beschrieben. Wie bereits dargestellt, ist aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Polymere nur eine geringe Menge von Ethylvinylacetat (EVA) mit TPU mischbar, wodurch nur ein geringer Antiblockeffekt erzielt werden kann. Größere Mengen als 5 Masseanteile in % EVA im TPU führen in jedem Fall zu einem erheblichen Abfall der mechanischen Eigenschaften, was durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte. Eine deutliche Verbesserung der Entformbarkeit von Formteilen und Halbzeugen ist nicht erreichbar.

In den Patentschriften DD-PS 235457 und DD-PS 222037 werden Verfahren zur Herstellung nicht blockender thermoplastischer Polyurethane beschrieben, wonach dieser Effekt durch die Compoundierung von TPU mit mikrokristalliner Cellulose und mit Stärke erreicht wird. Daraus hergestellte Folien zeichnen sich durch völlige Blockfreiheit und einen sogenannten „trockenen Griff“ aus. Die beschriebenen Verfahren haben jedoch die Nachteile, daß geringste Verunreinigungen und Agglomerationen der Zusätze zu Löchern in dünnen Folien aus derartigen Compounds führen und Fäden daraus nicht herstellbar sind.

### Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren, die bei ihrer Verarbeitung nach dem Spritzgieß-, Extrusion-, Kalandrier- oder Blasformverfahren eine deutlich verringerte Adhäsion gegenüber den Formen, Formwerkzeugen und Walzen und damit eine leichte Entformbarkeit ermöglichen und nach einer Verarbeitung zu Erzeugnissen mit mehrfach übereinanderliegenden Flächen, wie dünne Schläuche, Beschichtungen, Fäden, gestapelte Formkörper u. ä. keine blockenden Oberflächen und neben einer guten Homogenität ein hohes Eigenschaftsniveau aufweisen.

Die TPU bzw. daraus gefertigte Halbzeuge sollen beliebig einfärbbar sein.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, wonach nicht blockende thermoplastische Polyurethanelastomere mit hohem Qualitätsniveau und mit geringem technischen Aufwand herstellbar sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Compound aus 50 bis 98, bevorzugt 60 bis 95 Masseanteile in % thermoplastischen Polyester- und/oder Polyetherurethan und 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisates, welches aus

- a) mindestens 5 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat, eines polaren olefinisch ungesättigten Monomeren Acrylnitril, Acrylsäure oder Methacrylsäure und
- b) mindestens 20 Masseanteile in %, bezogen auf das Copolymerisat, mindestens eines wenig polaren, olefinisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppen Styren und  $\alpha$ -Methylstyren

aufgebaut ist, durch Schmelzmischung in einem Zweischnellenextruder hergestellt wird. Wesentlich ist dabei die Verteilung des erfindungsgemäßen Copolymerisates im Polyurethan mit mittleren Partikelgrößen zwischen 0,05 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,1 und 3  $\mu\text{m}$ . Es wurde gefunden, daß diese Partikelgröße entscheidend für ein hohes Eigenschaftsniveau der aus dem Compound hergestellten Erzeugnisse bei gleichzeitiger Blockfreiheit ist. Es wurde weiterhin gefunden, daß für eine homogene Verteilung des Copolymerisates im TPU eine hohe Scherwirkung der dazu verwendeten Extruderschnellen erforderlich ist, andererseits aber lokale Überhitzungen durch Scherung im Extruder vermieden, d.h. eine maximale Massetemperatur von 230°C, bevorzugt 210°C nicht überschritten werden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen TPU-Compounds mit homogener Verteilung der Compoundbestandteile werden gleichlaufende, dichtkämmende Zweischnellenextruder von einer Mindestlänge des 25fachen Betrages des Schneckendurchmessers (25 D), bevorzugt mindestens 35 D, verwendet. Die Aufgabe der Herstellung des beschriebenen Compounds aus Polyurethanelastomeren und Copolymeren aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und Acrylnitril mit mittleren Partikelgrößen der dispersen Phase zwischen 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,1 bis 3  $\mu\text{m}$ , bei gleichzeitig hohem Qualitätsniveau und geringen Blockeigenschaften des Compounds wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Schneckengeometrie verwendet wird, die ein schonendes Aufschmelzen des Polyurethans ohne friktionsbedingte Temperaturerhöhungen über 230°C, bevorzugt 210°C, gestattet. Das wird, beginnend vom Einfülltrichter, durch einen Gewindeteil der Schnellen mit stetig abnehmender Gewindesteigung (Rechtsgewinde) erreicht, der sich über mindestens 12 D, bevorzugt 16 D, erstreckt. Danach schließt sich ein Knetelement mit einer Länge von mindestens 1 D, bevorzugt 2 D, an, bestehend aus mindestens 3, bevorzugt 5, exzentrischen Scheiben, die jeweils um 45° bis 90° versetzt angeordnet sind und eine intensive Durchmischung der Schmelze bewirken. Eine ständige Füllung des Knetelementes wird durch ein anschließendes Element von 1 D Länge erreicht, welches eine gegenläufige Gewindesteigung (Linksgewinde) wie die im 1. Teil der Schnellen verwendeten Gewindestücke aufweist. Danach schließt sich erneut ein Gewindeteil (Rechtsgewinde) von mindestens 6 D, bevorzugt 8 D, mit stetig abnehmender Gangsteigung an, um zunächst eine Entspannung und anschließend wieder einen Druck in der Schmelze aufzubauen. Diesem Gewindeteil folgt erneut ein Knetelement mit der gleichen Geometrie wie das zuerst beschriebene. Eine Abweichung von der Geometrie der einzelnen Knetscheiben in den beiden Knetblöcken ist in der Weise möglich, daß statt der 3eckigen auch solche von elliptischer Form verwendet werden. Ebenso kann die Dicke der einzelnen gegenüberstehenden Knetscheibenpaare variiert werden. Nach dem 2. Knetelement folgt ein Gewindeteil der Schnellen von mindestens 4, bevorzugt 6 D, Länge, der die Aufgabe hat, durch allmählich abnehmende Gangsteigung für einen erneuten Druckaufbau und eine kontinuierliche Förderung der Schmelze zu sorgen.

Die Zuführung der thermoplastischen Polyurethanelastomeren und des Copolymerisates aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und Acrylnitril in den Einfülltrichter des Extruders erfolgt als Granulatmischung über eine geeignete Dosierwaage oder getrennt über 2 Dosiervorrichtungen. Es ist aber auch möglich und Inhalt der Erfindung, insbesondere bei hohen Anteilen von Copolymer im Compound, das Copolymer in den Einfülltrichter des Extruders zu dosieren und das Polyurethan unmittelbar nach dem 1. Knetblock in den Extruderzylinder mit bekannten Dosiervorrichtungen zu fördern.

Die homogenisierte Schmelze wird am Ende des Extruders durch eine Düsenplatte mit Bohrungen zur Formung von Strängen für die Herstellung von Granulat gepreßt, die Stränge in bekannter Weise, z. B. in einem Wasserbad, abgekühlt und zu rieselfähigem Granulat geschnitten.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Herstellung der erfindungsgemäßen Compounds aus thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren und Copolymeren aus vinylgruppenhaltigen Aromaten und Acrylnitril mit der kontinuierlichen Herstellung von Rohren, Schläuchen und Profilen verbunden werden kann, wenn der Extruder mit geeigneten Formwerkzeugen und entsprechenden Nachfolgeeinrichtungen für die Kalibrierung und den Abzug ausgerüstet wird. Durch die Kombination des Extruders mit einem Strangwerkzeug großen Durchmessers ist es möglich, eine Schmelzwalzanlage kontinuierlich zu beschicken. Bei der Ausrüstung mit einer Breitschlitzdüse sind auch andere Beschichtungsanlagen kontinuierlich zu betreiben. Es ist ebenso Bestandteil der Erfindung, die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanelastomeren auf Reaktionsextrudern mit der erfindungsgemäß beschriebenen Compoundierung mit den bezeichneten Copolymerisaten zu verbinden, wenn dazu Zweischnckenextruder von mindestens 32 D Länge und mit einer Feststoff- und Schmelzeinspeisung eingesetzt werden.

Wesentlich ist hierbei, daß die Schneckengeometrie die Entstehung eines homogenen, hochwertigen Polyurethans und anschließend eine homogene Verteilung des zudosierten Copolymerisates gestattet. Die erfindungsgemäß beschriebene mittlere Teilchengröße des Copolymerisates im Polyurethan von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 3 µm, wird dadurch erreicht, daß die Schnecken ab der Stelle der Zuführung des Copolymerisates annähernd die gleiche Geometrie wie die erfindungsgemäß beschriebene Schneckengeometrie aufweisen. Durch das Vorliegen des Polyurethans als Schmelze kann der anfängliche Gewindeteil mit stetig abnehmender Gewindesteigung wesentlich kürzer gestaltet werden. In diesem Fall ist eine Länge von 6 D ausreichend.

Aus den erfindungsgemäß beschriebenen Compoundgranulaten lassen sich völlig homogene Artikel herstellen, die sich durch nicht blockende Oberflächen, leichte Entformbarkeit von Formen, Formwerkzeugen und von Walzen leichtere und gegenüber reinem Polyurethan deutlich verbesserte Extrudierbarkeit sowie hohes Qualitätsniveau in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften auszeichnen. Alle Erzeugnisse sind beliebig gedeckt und transluzent einfärbbar.

Die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Compounds aus TPU und statistischen Copolymerisaten aus Vinylbenzen und Acrylnitril lassen sich auf Grund der guten Homogenität und Dehnfähigkeit der Schmelze zu Fäden aus der Schmelze verspinnen, die ohne Probleme vom Wickel abgespult werden können und zu Geweben verarbeitbar sind.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

95 bis 75 Masseanteile in % von thermoplastisch verarbeitbarem Polyurethanelastomer mit einer Härte von Shore D = 60 auf Basis eines langkettigen Polybutylenethylenadipats mit einer mittleren molaren Masse von 2000, 1,4-Butandiol, 4,4-Diphenylmethandisocyanat, Paraffinöl und 2,2',6,6'-Diisopropylidiphenylcarbodiimid als Stabilisator wurden mit 15 bis 25 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisates aus Vinylbenzen und Acrylnitril mit einer mittleren molaren Masse von 115000 und einem Acrylnitrilgehalt von 28% mechanisch gemischt, in den Einfülltrichter gegeben und in einem Zweischnckenextruder ZSK 30 mit gleichlaufenden, dicht kämmenden Schnecken mit folgender Schneckengeometrie homogenisiert. Der Gewindeteil, beginnend vom Einfülltrichter, hat eine stetig abnehmende Gewindesteigung über 16 D (16facher Betrag des Schneckendurchmessers) Länge. Danach schließt sich ein Knetelement mit einer Länge von 2 D an, der aus 5 exzentrischen Scheiben besteht und die um 45 bis 90° versetzt angeordnet sind. Für eine ständige Füllung des Knetelementes sorgt ein Schneckenteil von 1 D Länge mit gegenläufiger Gewindesteigung. Als nächstes Element schließt sich ein Gewindeteil von 8 D Länge mit stetig abnehmender Gangsteigung an. Diesem folgt erneut ein Knetelement von 2 D Länge der gleichen Konstruktion wie das 1. Knetelement. Nach diesem folgt ein Schneckenteil über 6 D Länge mit allmählich abnehmender Gangsteigung für einen erneuten Druckaufbau und eine kontinuierliche Förderung der Schmelze.

Temperaturprofil des Extruders:

Zylinderzonen	1	165°C
	2	205°C
	3	205°C
	4	180°C
	5	195°C
	6	195°C
Düse		195°C

An Hand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte in dem erhaltenen Compound eine mittlere Partikelgröße von 0,1 bis 1,5 µm des Copolymerisates aus Vinylbenzen und Acrylnitril im Polyurethan festgestellt werden. Die Masse zeigte bei einer nachfolgenden Extrusion zu dünnen Schläuchen gegenüber dem reinen Polyurethan eine deutlich verbesserte Extrudierbarkeit mit höheren Durchsatzleistungen, ohne daß die Wandungen der dünnen Schläuche und die aufeinander gewickelten Schläuche aneinander hafteten. Die mechanischen Eigenschaften des Compounds, ermittelt an gespritzten Prüfkörpern, sowie das Blockverhalten von dünnen Schläuchen sind in Tabelle 1 dargestellt.

##### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Aus dem für die Compoundierung nach Beispiel 1 verwendeten Polyurethan wurden zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften unter den gleichen Bedingungen wie für Beispiel 1 Prüfkörper gespritzt und dünnwandige Schläuche extrudiert. Die Zugfestigkeit lag z. T. unter den in Beispiel 1 genannten Ergebnissen, z. T. war sie vergleichbar (Tabelle 1). Die Schläuche waren aufgrund des starken Blockens nicht trennbar und vom Wickel nur unter Kraftaufwand abspulbar.

**Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)**

Ein Compound aus Polyesterurethan mit einer Härte von Shore D = 60 und einem Copolymer aus Vinylbenzen und Acrylnitril in den gleichen Zusammensetzungen wie in Beispiel 1 wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung einer Schneckengeometrie, wie sie für eine Compoundierung von Polymeren allgemein üblich ist und vom Maschinenhersteller dafür empfohlen wird.

Die mechanischen Eigenschaften von gespritzten Prüfkörpern sind deutlich schlechter als die in Beispiel 1 dargestellten (Tabelle 3).

Aus dem Compound hergestellte dünnwandige Schläuche zeigten gegenüber reinem Polyurethan zwar geringere, aber doch deutliche Blockneigung.

**Beispiel 4**

Compounds aus Polyesterurethan und Copolymerisat aus Vinylbenzen und Acrylnitril, hergestellt nach dem gleichen Verfahren wie für Beispiel 1, und einer Shore Härte des Polyurethanelastomers von 60D wurden auf einer Spritzgießmaschine mit 150t Schließkraft zu Formkörpern mit komplizierter Geometrie (z.B. Softballschläger) verspritzt. Mit reinem Polyesterurethan mußte nach 4 Zyklen die Form mit Trennmittel besprüht werden. Bei Verwendung des erfindungsgemäß beschriebenen Compounds war das erst nach jeweils 12 Zyklen erforderlich. Die Zykluszeit ließ sich um 10% verringern. Aufeinandergestapelte Teile zeigten auch nach langer Standzeit kein Haften aneinanderliegender Flächen.

**Beispiel 5**

Aus einem Compound, bestehend aus

- 75 Masseanteile in % eines thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethans mit einer Härte von Shore A = 90 auf der Basis eines langkettigen Polybutylenethylenadipats mit einer mittleren molaren Masse von 2000, 1,4-Butandiol, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Paraffinöl und 2,2',6,6'-Dilsopropyldiphenylcarbodiimid als Stabilisator und
- 25 Masseanteile in % eines statistischen Copolymerisats aus Vinylbenzen und Acrylnitril mit einer mittleren molaren Masse von 115000 und einem Acrylnitrilgehalt von 28 Masseanteile in %,

hergestellt durch Schmelzmischung auf einem Zweischneckenextruder ZSK 30 nach dem erfindungsgemäß beschriebenen Verfahren, wurden auf einer Laborspinnanlage bei 2 verschiedenen Abzugsgeschwindigkeiten aus einer Düse mit 0,3 mm Durchmesser Fäden gesponnen.

Temperaturen der Spinnanlage:

Zylinder: 210°C

Düse einschließlich Siebpaket: 210°C

Selbst bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten (~400 m/min) traten keine Abrisse auf, was nur durch eine sehr gute Homogenität und Dehnfähigkeit der Schmelze erreicht werden kann.

Tabelle 1

Schneckengeometrie	erfindungsgemäß					Standardgeometrie des Maschinenherstellers				
	100	90	80	70	60	100	90	80	70	60
Polyesterurethan (Masseanteil in %)										
Copolymerisat (Masseanteil in %)	0	10	20	30	40	0	10	20	30	40
Zugfestigkeit (MPa)	51,8	59,5	47,8	39,2	35,7	28,7	22,4	14,7	17,9	28,4
Reißdehnung (%)	348	419	244	195	138	450	430	260	175	152
Biegemodul (GPa)	0,095	0,125	0,195	0,403	0,71	0,08	0,12	0,18	0,36	0,48
Weiterreißwiderstand (N/cm)	1219	1382	1540	1486	1640	1180	1110	1362	1200	1250
Härte Shore D	53	54	58	63	65	46	53	53	64	67
Blockverhalten	stark	mittel	schwach	nicht block.	nicht block.	extrem stark	stark	stark	mittel	schwach

Die Eigenschaften der bei der Abzugsgeschwindigkeit von 20 und 420 m/min erhaltenen Fäden sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Abzugsgeschwindigkeit (m/min)	20	400
Fadendurchmesser (µm)	93	37
Reißkraft $F_R$ (mN)	277	71
Reißdehnung $E_R$ (%)	244	21
Feinheitsbezogene Reißkraft (mN/tex)	21,6	36,6